Beiträge

zur Frage über die Bestimmung von geringen Mengen Kuhbutterfett in der Margarine.

(Kritische und experimentelle Studie.)

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT ROSTOCK

VORGELEGT VON

WILLY VON LIEBERMANN.

AUS BERLIN.

BERLIN.

DRUCK VON R. BOLL, MITTEL-STRASSE 29.

1890

Referent: Dr. Töhl.

Meinem theuren Vater

in Dankbarkeit.

I.

Allgemeiner Theil.

Die Anfänge der Lebensmitteluntersuchung lassen sich auf Liebig zurückführen, der als Begründer der neuen Lehre von der Pflanzenernährung wohl zuerst auf die Nothwendigkeit der Prüfung pflanzlicher und thierischer Ernährungsproducte, wenn auch nur in beschränktem Masse, hingewiesen wurde.*)

Seitdem sind hier und da von verschiedenen Chemikern und Physiologen Lebensmittel aller Arten der chemischen Prüfung auf ihren Nährwerth und ihre Schädlichkeit für den menschlichen Organismus unterzogen worden. Ein systematisches, wissenschaftliches Vorgehen in letzter Richtung, ein fleissiges Arbeiten auf diesem Gebiete ist in Deutschland aber erst seit Erlass des Nahrungsmittel-Gesetzes vom 14. Mai 1879[1]) zu erkennen, so dass heute in der Gesundheitspflege die Nahrungsmittelhygiene sich einen beachtenswerthen Platz errungen hat. Muss doch der überhandnehmenden Verfälschung aller Art von Genussmitteln, die offenbar durch den gesteigerten Verkehr und die damit Hand in Hand gehende Vertheuerung bedingt wird, mehr wie je gesteuert werden.

---

*) Es ist im Folgenden oft die Bezeichnung „thierisches Fett" im Gegensatze zu „Milchfett" gewählt worden, wenn diese Ausdrücke auch keine thatsächlichen Gegensätze bedeuten. Es ist dies jedoch eine in neuerer Zeit gebräuchliche Unterscheidung für das aus dem Euter der Kuh erhaltene Fett von dem aus dem Fleische gewonnenen.

[1]) Gesetz betr. den Verkehr mit Nahrungsmitteln, Genussmitteln und Gebrauchsgegenständen vom 14. Mai 1879 Reichsgesetzblatt Nr. 14, S. 145—148.

Es liegt nahe, dass man bald versuchte, ein so kostbares und theures Fett wie die Butter zu verfälschen, nachdem es dem französischen Chemiker Mège-Mouriès[2]), – der von der damaligen Regierung aufgefordert wurde, für die Marine und die bedürftigen Classen der Bevölkerung eine billigere und der leicht auftretenden Ranzidität halber haltbarere Butter herzustellen — gelungen war, ein solches Product aus Ochsenfett zu gewinnen. Auf ganz anderer Stufe steht dieser hochwichtigen Erfindung gegenüber die gewissenlose und in betrügerischer Absicht ausgeführte Vermischung von Naturbutter sowohl wie Kunstbutter mit thierischen und pflanzlichen Fetten von geringerer Verdaulichkeit und niedrigerem Preise. Auch andere Verfälschungsmittel, wie die in neuerer Zeit in einer Butter aufgefundene Gelatine[3]), „wodurch die Consistenz derselben in gewünschter Weise erhalten wurde," sind angewandt worden.

Mit zunehmender Verfälschung dieses Lebensmittels machte sich der Mangel einer Methode zur Prüfung desselben fühlbar; eine Thatsache, welcher die Preisausschreiben des pharmazeutischen Kreisvereins in Leipzig[4]) und der Société d'encouragement pour l'industrie nationale in Paris[5]) für die beste Methode zur Unterscheidung der Milch- und Kunstbutter Ausdruck geben.

Seitdem ist eine bemerkenswerthe Anzahl solcher Methoden entstanden, und wenn die Menge derselben als Massstab gelten darf, so kann man schon daraus ersehen, welchen Werth die einschlägigen Behörden und betheiligten Kreise, wie Molkereibesitzer, darauf legten, das Publicum vor den Fälschungsproducten gerade dieses Genussmittels zu schützen.

---

[2]) Ueber Kunstbutter, ihre Herstellung, sanitäre Beurtheilung und die Mittel zu ihrer Unterscheidung von Milchbutter. Von Dr. Eugen Sell. 1886.

[3]) Repert. Anal. Ch. 1886, S. 422. — Vierteljahrsschrift 1887. S. 202. — Mittheilungen im Moniteur des inventions industrielles.

[4]) Sell S. 23. — Wagners Jahresbericht über die Leistungen der chemischen Technologie für das Jahr 1876 S. 901.

[5]) Sell S. 23. L'année scientifique et industrielle par Louis Figuier, vingt neuvième année 1885. Paris, Hachette et Cie. 1886 S. 323 u. 483.

Unter den vielen Verfahren möchte ich der Uebersicht halber eine Theilung in drei Perioden der Zeit nach vornehmen, deren erste die der qualitativen Untersuchungen ist; deren zweite die Methoden bis zur Annahme des neuen Kunstbuttergesetzes[6]) und die Umarbeitung des Reichert-Meisslschen Verfahrens zur Lösung der darin neu erstandenen Aufgabe umfasst, und deren dritte die Nach-Reichertschen Verfahren begreift.

In der ältesten Periode, d. h. unter den Erstlingsmethoden, die eine Folge der erwähnten Preisausschreiben waren, finden sich eben nur solche qualitativer Natur, also Methoden, welche den Nachweis fremder Fette im Milchfett überhaupt zu führen bestrebt sind. Man suchte hierzu auf zweierlei Weise zu gelangen:

a) durch physikalische Verfahren und

b) durch chemische.

Die ersteren gründen sich wesentlich auf Bestimmung α) des Schmelz- bezw. Erstarrungspunktes, β) auf mikroskopische Prüfung, γ) auf Untersuchung bezüglich des spezifischen Gewichtes und δ) Bestimmung mittelst Refractometers.

α) Die Bestimmung des Schmelzpunktes bietet keinen sicheren Anhalt zur Unterscheidung der verschiedenen Fettarten, wie mehrere von Wanklyn[7]), Kirchner[8]), Woll[9]), vom Kaiserlichen Gesundheits-Amt[10]) und Hansen[11]) gemachte Versuche bestätigen; immerhin können wir aber derselben, in Uebereinstimmung mit Hansen's Ansicht, einen gewissen Werth als Vorprüfung zuerkennen.

β) Ebensowenig sind nach Sell die Methoden mittelst des von Mylius in Deutschland zum Vorschlag gebrachten Polarisationsmikroskops, wenn dasselbe auch von diesem [12])

---

[6]) Gesetz vom 12. Juli 1887.

[7]) Chemical. News 32, S. 102.

[8]) Handbuch der Milchwirthschaft, S. 411.

[9]) Zeitschrift f. anal. Chem. 26, 28.

[10]) Sell, S. 24.

[11]) A. Hansen (Inauguraldissertation, Erlangen 1882).

[12]) Correspondenzblatt des Vereins anal. Chemiker 1878, No. 8. — Sell, S. 25.

und Skalweit [13]) warm empfohlen wird, schon so entwickelt und sicher [14]), dass man sie allgemein zur Prüfung anwenden dürfte.

γ) Dagegen hielt man die Bestimmung des specizifischen Gewichtes mittelst Araeometers, Westphalscher Waage und Pyknometers für erfolgreicher. Zwar meinen die „Vereinbarungen der Bayrischen Vertreter der angewandten Chemie", dass die Anzahl der vorhandenen Resultate noch zu gering seien, um daraus schon Schlüsse ziehen zu können; doch ist diese Methode auch späterhin ausgebildet worden, so dass sich F. M. A. Woll, M. Sc. Wisconsin [15]) anheischig machen mit ihrer Hülfe jedes Kunstprodukt von Naturbutter zu unterscheiden.

δ) Bewähren dürfte sich endlich auch die Bestimmung mittelst Abbé'schen Refractometers. Skalweit [16]), der die Anwendung dieses Instrumentes für die Butteruntersuchung zuerst empfohlen hat, bestimmte den Brechungsindex von Butter, thierischen und auch von Pflanzenfetten bei verschiedener Temperatur, und sprach auf Grund seiner Erfahrungen der refractometrischen Untersuchung einen bedeutenden Werth zu. In Uebereinstimmung mit Skalweit befindet sich Alex Müller [17]), der in seinen „Vorarbeiten zu neuen Methoden der Buttercontrole" seine Erfahrungen hinsichtlich der Refractometrie niedergelegt hat. — Weitere Angaben über die Zuverlässigkeit dieser Methode fehlen.

Wenn also einige der im Vorstehenden erwähnten physikalischen Untersuchungsmethoden auch eine Zukunft zu haben scheinen, so sind sie doch noch nicht so weit ausgebildet, dass sie allein sichere Schlüsse auf den Gehalt fremder Fette zuliessen, um als Controle für ein Gesetz dienen zu können. Sie lassen sich vielleicht, wie der Schmelz-

[13]) Ebenda 1879, Nr. 5 und Nr. 13. — Sell, S. 25.

[14]) Sell, S. 25.

[15]) Corresp. Bl. f. anal. Chem. 1878, I. 9. — Repert. anal. Chem. 1885, S. 278. — Viertelj. 1887, S. 48.

[16]) Viertelj. 1886, S. 204. — Repert. anal. Chem. 1886, S. 235.

[17]) Viertelj. ebenda. — Milchzeitung 1886, No 27, 28, 29.

punkt, ebenfalls als Vorprüfungsmethoden, in Verbindung mit qualitativen chemischen Reactionen verwenden, während die neueren quantitativen Untersuchungsmethoden ihrer ganz entrathen dürften.

Diese chemischen Reactionen oder qualitativen Verfahren waren die ersten auf chemischem Wege gemachten Versuche. Sehr einfacher Natur, gründen sie sich z. B. auf die Verschiedenheit des Geruchs[18]) bei Verbrennung der einzelnen Fette, auf die Unlöslichkeit der stearinsauren Salze[19]) in alkalischen Lösungen, auf die verschiedene Löslichkeit der einzelnen Arten in den mannigfachsten Lösungsmitteln im Vergleich zur Butter, endlich auf Löslichkeit der letzteren in verschiedenen Reagentien, so in Petroleumäther (Hoorn), in einer Mischung von Aether und Alkohol in bestimmten Procentsätzen (C. Husson, O. Bach), ferner in einer solchen von Aether und Fuselöl (Scheffer[20]) und s. f. Die letztere Methode ist sogar erst in neuester Zeit veröffentlicht worden; sie soll nach Angabe ihres Erfinders sichere qualitative Ergebnisse liefern, aber auch für Prüfungen quantitativer Art soll sie ausbildungsfähig sein. Freilich gilt sie nur zur Unterscheidung thierischer Fette, nicht aber des neuerdings vornehmlich zu Fälschungszwecken angewandten Kokosfetts und Baumwollsamöls von Butterfett. Andere in diese Periode gehörige Unterscheidungsmethoden stützen sich wieder auf das Verhalten der Butter beim Erhitzen, ob z. B. ein Stossen und Schäumen (Donny) eintritt, oder auf die Thatsache, dass Kunstbutter in Folge ihres Margarinegehaltes im Gegensatz zum Naturprodukt, in bestimmten Verhältnissen mit kochendem Wasser verrührt, sich zu festen Klumpen zusammenzuballen vermag[21]).

Allen diesen Verfahren kann man wohl einen gewissen Werth zugestehen[22]), sie können aber nicht den Vergleich

[18]) O. Kunstmann (Pharm Centralh. 1875, No. 9). — Sell, S. 28.
[19]) J. W. Gatehouse (Chem. News 32, S. 297). — Ebenda.
[20]) Scheffer, Vierteljahrschr. 1886, S. 317. — Pharm. C. 1886, IV. 248.
[21]) Viertelj. 1887, S. 50. — Wolff, Anal. 1887, XII. 44.
[22]) Sell, S. 31.

mit denjenigen Methoden aushalten, welche auf die Zusammensetzung des Butterfettes hinsichtlich der Mengenverhältnisse näher eingehen, und die einzelnen Bestandtheile desselben quantitativ zu trennen bestimmt sind.

Das Verdienst, diesen Weg zuerst eingeschlagen und damit der Butteruntersuchung eine neue Aera geschaffen zu haben, gebührt Hehner und Angell[23]), durch deren Verfahren die vom Leipziger pharmazeutischen Verein ausgeschriebene Preisaufgabe als gelöst betrachtet werden konnte[24]). Ihr Verfahren baut sich auf der Erkenntniss auf, dass in allen thierischen Fetten die Glycerinäther der Fettsäuren von hohem Molekulargewicht, also derjenigen, welche nicht flüchtig und im Wasser unlöslich sind, z. B. Tristearin, Tripalmitin und auch Triolein, in weit grösserer Menge enthalten sind als im Milchfett, wohingegen wiederum das Butterfett mehr flüchtige Fettsäuren in Form der Glycerinäther besitzen muss, als die anderen erwähnten Fettarten. Durch Bestimmung dieser unlöslichen Säuren nun in reiner Butter einerseits, und in Margarine und Mischungen andererseits, und durch Vergleichung der dabei resultirenden Zahlen konnte eine Normalprocentzahl gefunden werden, oberhalb deren nur verfälschte Producte liegen konnten; diese Zahl wurde nach übereinstimmenden Versuchen von beiden Forschern zwischen 85,4 — 86,2, im Mittel zu 85,85 pCt. gefunden.

Zur Bestimmung des Gehalts an unlöslichen Fettsäuren verseiften Hehner und Angell das zur Untersuchung vorliegende Fett mit alkoholischem Aetzkali und schieden nach Lösung der Seife in Wasser die unlöslichen Säuren mittelst verdünnter Schwefelsäure als käsige Masse ab, die dann im geschmolzenen Zustande durch ein feuchtes Filter filtrirt und nach langwierigem, vorsichtigem Auswaschen gewogen wurden.

---

[23]) Chemical News 30, S. 227. — Butter, its analysis and Adulterations, specially treating on the Detection and Determination of Foreign fats. By Otto Hehner and Arthur Angell. Second edition. London 1887, A. Churchill.

[24]) Sell, S. 32.

Die Hehner-Angell'sche Methode, die nach ihrem Erscheinen berechtigtes Aufsehen unter den Fachleuten erregte, wurde vielfach geprüft und modifizirt; einmal bezüglich der anzuwendenden Reagentien, dann hinsichtlich gewisser Einzelheiten im Verfahren selber; im Princip jedoch blieb sie dieselbe und wurde als die beste, nach Skalweit's[25]) Ansicht einzig brauchbare Methode zur Unterscheidung thierischer Fette von Milchfett bezeichnet.

Die Prüfungen, welche mit dem Verfahren angestellt wurden, ergaben, dass nicht alle Buttersorten hinsichtlich ihres Gehaltes an unlöslichen Fettsäuren in so engen Grenzen schwankten, vielmehr mussten dieselben erweitert werden, so dass man für reines Butterfett die Grenzzahlen von 85–90 pCt. aufstellte, während sich für thierische Fette ungefähr ein Gehalt von 95 pCt. an unlöslichen Fettsäuren ergab. Dadurch aber wird die Methode in ihrer Schärfe sehr beeinträchtigt, und während man beim Bekanntwerden derselben noch glaubte, damit einen Zusatz von 10 pCt. eines thierischen Fettes zur Butter nachweisen zu können, weiss man heute bestimmt, dass 15 pCt. schwierig und 25 pCt. erst mit annähernder Sicherheit ermittelt zu werden vermögen. Noch mehr aber wurde der Werth der Hehner'schen Methode verringert, als man Kokos- und Baumwollsamöl derart zu präpariren lernte, dass man die beiden Fette, deren Gehalt an unlöslichen Fettsäuren der Hehner'schen Zahl näher liegt als derjenige anderer Fette, ohne sich schon durch den Geschmack und Geruch zu verrathen, als Zusätze zur Butter verwenden konnte.

Nur als Modification des Hehner'schen Verfahrens im weiteren Sinn ist die von Reichert[26]) empfohlene und von Meissl[27]) verbesserte, unter dem Namen Beider bekannte Methode zu betrachten. Reichert-Meissl bestimmten nicht die unlöslichen Fettsäuren, sondern schlugen — eine schon von Hehner in's Auge gefasste, aber wieder fallen-

[25]) Jahresbericht des Untersuchungs-Amts für Lebensm., Hannover 1878, S. 22.

[26]) Zeitschrift für anal. Ch. 1879, S. 68.

[27]) Dingler's Polytechnisches Journal Bd. 233, S. 229.

gelassene Aenderung benutzend — gerade den umgekehrten Weg ein, vertrieben nach Lösung der aus dem Fett erhaltenen Seife in Wasser und Zersetzen derselben mit Schwefelsäure, die flüchtigen Fettsäuren durch Destillation, bestimmten die Acidität des Destillates und gaben das Resultat im ccm $^1/_{10}$ Normalnatronlauge (Reichert für 2,5 gr, Meissl für 5 gr Butter) an; hiernach musste eine Butter um so reiner sein, je mehr $^1/_{10}$ Normal-Alkali zur Neutralisation ihres Destillates gebraucht wurde, da ja die Ester der flüchtigen Säuren in Butter in grösserer Menge vorhanden sind, als im Kunstproduct. Als Normalzahl wurde für 110 ccm ein Verbrauch von 26 — 27 ccm Alkali angegeben.

Dass letzteres Verfahren gegenüber dem Hehner'schen Vorzüge hatte, liegt auf der Hand; wurde doch durch Vermeidung des langwierigen Auswaschens, in dem eine grosse Fehlerquelle für das Hehner'sche Verfahren liegt (Vieth, Fleischmann), und Trocknens der Fettsäuren bei 100°, wo dieselben eine theilweise Zersetzung erleiden, und durch Einführung volumetrischer Messung an Stelle der Gewichtsanalyse eine einfachere und schnellere Handhabung erzielt, deren Werth bei der ohnehin complicirten Methode unverkennbar ist; zudem lieferte sie nach den Angaben bewährter Analytiker recht zuverlässige Resultate[28]), durch welche mit einer gewissen Sicherheit reine Butter von einer verfälschten unterschieden werden konnte, wie es Meissl thatsächlich einem Händler gegenüber mit Erfolg gethan hat[29]).

Ein weiteres, von Köttstorfer[30]) empfohlenes Verfahren verdient gleichfalls hier angeführt zu werden. Von der bereits oben erwähnten Thatsache ausgehend, dass Butter mehr Säuren der niederen Kohlenstoffreihen, als andere Fette enthält, und dass diese Fettsäuren auch ein geringeres Molekulargewicht besitzen, gelangte Köttstorfer zu dem Schlusse,

[28]) Sendtner (Archiv f. Hygiene I, S. 137). — Hansen Inauguraldissertation „Die Meissl'sche ist die beste Methode." — Russel W. Moore (Chem. News 1884, S. 1306. — Sell 46).

[29]) Sell, S. 44.

[30]) Zeitschr. f. anal. Ch. 1879, S. 199 u. 431.

dass in der gleichen Gewichtsmenge Milchfett mehr Moleküle von Säuren enthalten sein müssen, als in derjenigen thierischen Fettes. Indem nun Köttstorfer die Anzahl der Aequivalente der vorhandenen Säuren in gleichen Gewichtsmengen verschiedener Fettarten titrimetrisch bestimmte, glaubte er in den so erhaltenen Zahlen ein Mittel zu besitzen, diese Fette zu unterscheiden. (Methode: Verseifung mit titrirter alkoholischer Kalilauge, Zurücktitriren des nicht bei der Seifenbildung betheiligten Kalis. 1 gr Butter brauchte im Mittel 227 mgr Kaliumhydrat; andere Fette im Mittel 195,5 mgr). Auch dieses Verfahren, dessen Einfachheit und rasche Ausführbarkeit vom Verfasser empfohlen wird, liefert unter gewissen Bedingungen ganz brauchbare Resultate; es soll dagegen nicht immer anwendbar sein, so z. B. zur Untersuchung bestimmter Gemische von Kokosoel und Oleomargarin [31]), bei denen nur die Reichert-Meissl'sche Methode Gewähr bietet. Immerhin hat das Köttstorffer'sche Verfahren, wenn sich auch mehr Stimmen gegen dasselbe im Vergleiche zu den oben erwähnten Methoden aussprechen, zahlreiche Anhänger gefunden [32]).

Dies war der Stand der Butteruntersuchung bis zum Jahre 1887, in welchem durch das Gesetz vom 12. Juli ein Umschwung in den Gesichtspunkten der butteranalytischen Arbeiten eintrat.

In der Ueberzeugung, dass Margarine durch grösseren Zusatz von reiner Butter derart verändert werden könne, dass diese Mischung bezüglich des Geschmacks und Aussehens von Naturbutter kaum zu unterscheiden wäre; und in der Befürchtung, dass dadurch einerseits die Naturbutterproduction durch grösseren Verbrauch der billigeren Mischung geschädigt, andererseits aber das reine Butter konsumirende Publikum leicht getäuscht werden könnte, beschloss der Reichstag ein Gesetz, nach welchem ein Zusatz von mehr

---

[31]) Russel W. Moore, wie oben.

[32]) Hansen, Inaugural-Dissertation. — F. M. A. Woll, M. Sc. Wisconsin, Corresp.-Bl. anal. Ch. 1878, I. 9. — Perkins (Analyst 1879, S. 142 u. A. m.).

als 4 pCt. Naturbutter zum Kunstprodukt strafbar sein sollte; denn man nahm sehr richtig an, dass dieser geringbemessene Zusatz die Margarine nicht in dem Masse verändern könnte, als dass ein Unterschied in beiden Producten nicht sofort durch das Auge erkennbar wäre. Um eine Controle für dieses Gesetz zu besitzen, bedurfte es eines möglichst schnell und leicht ausführbaren Verfahrens zum Nachweis von geringen Mengen Naturbutterfett in Margarine. Nun erscheint das nicht so schwierig, denn es lässt sich annehmen, dass die Methoden, die ja alle vorher nur die eine Frage, den Nachweis von fremden Fetten, zu denen ja die Kunstbutter gehört, im Milchfett zu führen, ins Auge gefasst hatten — dass diese, auch die umgekehrte, nunmehr aktuelle und wichtigere Frage zu lösen im Stande sein sollten. Aber der höchstgestattete Zusatz von 4 pCt. ist ein so geringer, dass ein Ausreichen der vorhandenen Methoden in Bezug auf die neu gestellte Aufgabe von vornherein recht zweifelhaft war.

Wir finden zwar zahlreiche Aeusserungen bedeutender Analytiker über die besprochenen Verfahren, aus denen ein Schluss auf ihre Anwendbarkeit nach den nunmehr bestehenden Gesichtspunkten zulässig sein dürfte. Ich weise nur auf die lobenden Ansichten Vieth's[33]), Woll's[34]), Cornwall's und Shippen Wallace's[35]) hin, sowie auf die Annahme der Reichert'schen Methode seitens „der freien Vereinigung bairischer Vertreter" als alleinige Methode zum Nachweis von Kunstbutter in Milchfett.

Diese Empfehlungen beziehen sich aber auch nur auf die frühere, grössere Mengen dieses Fettes betreffende Aufgabe. Zur Lösung der umgekehrten, durch das Gesetz aufgeworfenen Frage, musste dies Verfahren, ebenso wie das Hehner'sche und Köttstorfer'sche für unzureichend erklärt werden.

---

[33]) Milch-Ztg., XVI, 145. — Chem. techn. J., IX., 395.
[34]) Chem. techn. J., IX., 397. — Z. anal. Chem. 26, 28.
[35]) Chem. techn. J., X., 388. — Z. anal. Chem. 26, 28.

So hält nach mannigfachen Versuchen O. Schweissinger[36]) dafür, dass die Reichert'sche Methode den Nachweis von weniger als 10 pCt. thierischen Fettes in Milchfett nicht mehr gestatte; derselbe bricht auf Grund von zahlreichen, dem Reichstage kurz vor der dritten Lesung des Kunstbuttergesetzes eingereichten und von den verschiedensten Analytikern gemachten Versuchen, über dieses Verfahren gänzlich den Stab, indem er mit recht starken Worten die „weitgehendste Unzuverlässigkeit der Methode auf das Eclatanteste für dargethan" hält.

Eine werthvolle Begründung zu dieser Ansicht liefert eine briefliche Aeusserung von Fresenius[37]), „dass die ursprünglich für Butter ausgearbeitete und anerkanntermassen für diese auch befriedigende Resultate liefernde Methode in ihrer jetzigen Form nicht zur Untersuchung von Margarinbutter geeignet erscheint." Auch Fresenius hält also den Nachweis von weniger als 10 pCt von Naturbutter zum Kunstprodukt auf diese Weise für unmöglich; er giebt aber durch das Wort „jetzige" der Hoffnung Ausdruck, dass diese Methode durch Modifikationen zur Lösung der vorliegenden Frage brauchbar gemacht werden könne.

Derselben Ansicht war Wollny, der es unternahm, dass Reichert-Meissl'sche Verfahren hinsichtlich dieser Frage eingehend experimentell zu prüfen, und bei dieser Prüfung auch die Fehlerquellen entdeckt zu haben meinte, welche das in Rede stehende Verfahren für die technische Controle des Margarinegesetzes noch unbrauchbar machen. Nach Beseitigung dieser Fehlerquellen glaubt Wollny eine durchaus zuverlässige analytische Methode für den vorliegenden Zweck gefunden zu haben.

Wollny's Aenderungen richten sich gegen fünf Punkte, die er für die Fehlerquellen jener Methode hält; nämlich gegen

---

[36]) Pharm. Centralb. 28, 320—25. — Chem. Centralb., XVIII., S. 1058.

[37]) Brief des Geh. Hofr. Fresenius vom 7. Juni 1887 an die Frankfurter Margarinegesellschaft zu Bornheim. — Milch-Ztg., XVI., No. 32, S. 611.

1. Fehler durch absorbirte Kohlensäure während der Verseifung,
2. Fehler durch Aetherbildung bei der Verseifung,
3. Fehler durch Aetherbildung bei der Destillation,
4. Fehler durch Cohärenz der Fettsäuren bei der Destillation,
5. Fehler durch Verschiedenheit in Form und Grösse der Destillationsgefässe und der Zeitdauer der Destillation.

Diesen Mängeln tritt Wollny entgegen

ad 1) Durch Vorrichtungen, die den Zutritt von Kohlensäure durchaus zu verhindern im Stande sein sollen, sowohl innerhalb des Apparates selbst, als soweit dieselben von den nöthigen Reagentien verursacht werden.

ad 2 u. 3) Durch Concentration der Reagentien und Abänderung der Operationen, durch Abdestilliren des Alkohols statt des von Reichert-Meissl vorgeschriebenen Ausblasens mittelst eines Luftstromes,

ad 4 u. 5) Durch Einführung und genaue Angabe der Gefässe, die durchaus bei allen Versuchen die nämlichen sein müssen, sowie durch minutiöses Einhalten der Versuchsbedingungen und Vorsicht in der Ausführung.

Hiernach erscheint die Methode in der von Wollny in der Milchzeitung, XVI. Jahrgang, Nr. 32—36 angegebenen Form, deren Länge ein Citiren derselben an dieser Stelle verbietet.

Mit diesem seinem Verfahren ist Wollny der Lösung der Frage wieder einen Schritt näher gerückt, da in Folge der genauen und geregelten Handhabung und durch den Abschluss der Kohlensäure übereinstimmendere Resultate bei gleich ausgeführten Versuchen mit denselben Proben erzielt werden; immerhin versagt aber auch diese Methode, wie aus Versuchen im Folgenden hervorgehen wird, völlig beim Nachweis des höchstgestatteten Butterzusatzes. Dieselbe Thatsache drückt sich aus in dem Beschluss des Milchwirthschaftlichen

Vereins für Deutschland vom Jahre 1887, der die Versuchsstationen auffordert[38]), gemeinschaftlich die Methode Wollnys „weiter auszubilden und so gestalten zu helfen, dass sie als Controle im Hinblick auf das deutsche Kunstbuttergesetz angewandt werden könne."

Natürlich hatte diese Aufforderung die Prüfung der erwähnten Methode, sowie das Erscheinen einer Anzahl von einschlägigen Arbeiten zur Folge, wie die von Goldmann[39]), Mansfeld[40]), Sendtner[41]) und v. Raumer[42]), in denen weitere Fehlerquellen nachgewiesen und Mittel und Wege zur Beseitigung derselben in Vorschlag gebracht werden.

Von diesen Arbeiten mag die Goldmann'sche Methode sofort besprochen werden, da auf dieselbe später nicht mehr eingegangen wird. (G. sucht dadurch zum Ziele zu gelangen, dass er die Gesammtmenge der flüchtigen Säuren mittelst Wasserdampfes durch fractionirte Destillation austreibt; er verlängert so unnöthigerweise das Verfahren, ohne einen Vortheil zu erzielen, da er ein Destillat von mehreren 100 Cubikcentimetern verlangt, während ein solches von 110 ccm erwiesenermassen genügt. Seine Methode ist darum allerseits als verfehlt bezeichnet worden, was G. später selbst eingesehen haben soll[43]).

Die anderen erwähnten Arbeiten sind im experimentellen Theile dieser Studie herangezogen worden. Die Mansfeldt'sche Abhandlung erschien während der Ausführung der folgenden Versuche; Sendtner und v. Raumer arbeiteten gleichzeitig mit mir; die Ergebnisse ihrer Versuche erschienen nach Beendigung der meinigen.

---

[38]) Chem. techn. J. 10. 386. — Milchz. XVI. 822.

[39]) Die R.-M'sche Methode und die Wollny'sche Modifikation von Dr. F. Goldmann-Nürnberg.

[40]) Modifikation der R.-M'schen Butterprüfungsmethode von Dr. M. Mansfeldt. Milchz. XVII, No. 15.

[41]) u. [42]) Bericht über die siebente Versammlung der freien Vereinigung Bairischer Vertreter der angewandten Chemie in Speier. Berlin. Julius Springer, S. 92—110.

[43]) Chem. Ztg. 1888. XI. 1143.

Da aber zwischen Ausführung der Experimente und der schriftlichen Fertigstellung der Arbeit ein in persönlichen Verhältnissen begründeter längerer Zwischenraum liegt, so wurde bei der Ausarbeitung den durch Sendtner und v. Raumer bewirkten Fortschritten Rechnung getragen und dieselben zur Kritik herbeigezogen, wodurch sich zur Folgerung von Schlüssen ein um so weiteres Feld bot.

So stellt sich die vorliegende Abhandlung als ein Versuch dar, die letzten den Butterprüfungsmethodon anhaftenden Fehlerquellen aufzufinden und zu beseitigen; sie behandelt die Lösung der Frage, ob diese Methoden Hoffnung geben, sich durch Modifikationen soweit gestalten zu lassen, dass damit dem Kunstbuttergesetz eine Controle geschaffen wird; sie giebt eine kritische Beleuchtung der in neuester Zeit auf butteranalytischem Gebiete erschienenen Arbeiten und liefert endlich ein eigenes Verfahren, das der Vermeidung der experimentell nachgewiesenen Fehlerquellen und Mängel gerecht werden soll.

II.

Experimenteller Theil.

Bevor ich an die Mittheilung meiner Versuche und deren Ergebnisse gehe, sei der Gedankengang, der mich in diesem Theile von einer Frage zur anderen führte, wiedergegeben:

Als Ausgangspunkt wurde die Prüfung der Reichert-Meissl'schen Methode genommen, deren Kenntniss nöthig war, um über den Werth und die Berechtigung der von Seiten Wollny's, Mansfeldt's, Sendtner's und v. Raumer's gegen sie erhobenen Einwürfe ein Urtheil fällen zu können. Dem folgte eine Untersuchung des Mansfeldt'schen Verfahrens, welches schon an und für sich eine Anzahl der der Meissl'schen Methode zum Vorwurfe gemachten Fehler ausschliesst. —

An einzelne Mängel des letzteren anknüpfend, wurden dann diese zu verbessern, bezw. zu eliminiren gesucht.

Die Ausführung der mich in der Folge leitenden Gedanken und die Beantwortung der sich dabei aufwerfenden Fragen, bis sie mich zur Empfehlung eines eigenen Verfahrens führten, ist der Uebersichtlichkeit halber, bei der Fülle der sich gegenüberstehenden Ansichten, in einzelnen Abschnitten geschehen:

I. Was leistet die Reichert-Meisslsche Methode bezüglich der Erkennung kleiner Mengen Naturbutter in anderen Fettgemischen?

Die Reichert-Meisslsche Methode ist hinsichtlich ihres Werthes für qualitative Trennung von Margarine und

Naturbutter oft geprüft und anerkannt, für den Nachweis geringer Mengen Naturbutter im thierischen Fett dagegen als nicht ausreichend anerkannt worden. Zur Ermittelung der Grenzen, über welche hinaus die Anwendbarkeit dieses Verfahrens aufhört, untersuchte ich Fettgemische, die, von reiner Butter ausgehend, sich durch einen Mehrgehalt von je 10 pCt. Schweinefett von einander unterschieden, um schliesslich bis zu 4 pCt., der im Kunstbuttergesetz normirten Zahl, zu führen. Schweinefett, das ich durch Ausschmelzen selbst darstellte, wurde deshalb gewählt, weil es leichter erhältlich als Ochsenfett war, hinsichtlich der Fettsäuren aber bei gleicher Behandlung eine ebenso grosse Anzahl derselben, wie Ochsenfett, erfahrungsgemäss liefert.

Die Proben wurden

a) nach Reichert,

b) nach Meissl

geprüft und zwar von jeder Mischung zwei Versuche ausgeführt, deren Ergebnisse die folgenden Tabellen umfassen:

A. nach Reichert.

Versuchszahl.	Gehalt.	ccm von $^1/_{10}$ norm. NaOH.	Mittel
1	reine Butter	14,41	14,2
2	»	14,08	
3	90% Butter 10% Schw.	11,99	11,7
4	» »	11,55	
5	80% Butter 20% Schw.	10,23	10,1
6	» »	10,01	
7	70% Butter 30% Schw.	9,13	9,19
8	» »	9,24	
9	60% Butter 40% Schw.	8,36	8,3
10	» »	8,25	
11	50% Butter 50% Schw.	7,37	7,2
12	» »	7,04	
13	40% Butter 60% Schw.	5,94	6,1
14	» »	6,27	
15	30% Butter 70% Schw.	4,95	5,2
16	» »	5,28	

Versuchszahl	Gehalt.	ccm von $^1/_{10}$ norm. NaOH.	Mittel.
17	20% Butter 80% Schw.	3,63	4,0
18	» »	4,40	
19	10% Butter 90% Schw.	3,5	2,8
20	» »	2,0	
21	4% Butter 96% Schw.	1,8	1,5
22	» »	0,99	
	B. nach Meissl.		
23	reine Butter	29,81	29,9
24	»	30,03	
25	90% Butter 10% Schw.	24,75	24,9
26	» »	25,19	
27	80% Butter 20% Schw.	22,99	22,7
28	» »	22,55	
29	70% Butter 30% Schw.	19,69	19,5
30	» »	19,47	
31	60% Butter 40% Schw.	16,6	16,6
32	» »	16,6	
33	50% Butter 50% Schw.	14,74	14,6
34	» »	14,58	
35	40% Butter 60% Schw.	12,32	11,9
36	» »	11,66	
37	30% Butter 70% Schw.	9,02	9,4
38	» »	9,9	
39	20% Butter 80% Schw.	7,48	7,6
40	» »	7,7	
41	10% Butter 90% Schw.	3,19	3,6
42	» »	4,08	
43	4% Butter 96% Schw.	2,64	2,2
44	» »	1,87	

Bei diesen Versuchen gelang es nur in einem Falle (Vs. 31. 32), bei ganz gleichmässig ausgeführter Arbeit für gleiche Proben dieselbe Alkaliverbrauchszahl zu erzielen, und auch hier ohne sichtbaren Grund, der als Ausnahme nur die Regel bestätigen kann.

Wenn ich nun auch nicht verstehe, wie Sänger[1]) bei einer Probe von 6 pCt. Mischbutter die Zahl 1,79 ccm Alkali

[1]) Milch-Ztg. XVI. Nr. 32, S. 613. Vs. 85.

erhält, während die sie umgebenden Proben von 4 pCt. beziehungsweise 8 pCt. Mischbutter 0,59 ccm und 0,43 ccm ergeben, und wenn ich geneigt bin, diese sonderbare Abweichung auf Rechnung eines bei der Ausführung untergelaufenen Versehens zu setzen, so geht doch aus den beträchtlichen Differenzen in meinen Versuchen die völlige Unzulänglichkeit der Methode zum Nachweis geringer Mengen Naturbutter im thierischen Fett deutlich hervor.

Derselbe Schluss ergiebt sich bei Betrachtung der Abstufungsverhältnisse bei den eben erwähnten Resultaten:

I. nach Reichert:	reine B.	90%	80%	70%	60%	50%	40%	30%	20%	10%
Alkaliverbrauch in ccm. . . .	14,2	11,7	10,2	9,2	8,3	7,2	6,1	5,2	4,2	3 5 od.
Differenz . . .		2,5	1,5	1,0	0,9	1,1	1,1	0,9	1,0	0,7 od. 2,

II. nach Meissl.:	reine B.	90%	80%	70%	60%	50%	40%	30%	20%	1
Alkaliverbrauch in ccm. . . .	29,9	24,9	22,7	19,5	16,6	14,6	11,9	9,4	7,6	3
Differenz		5	2,2	3,2	2,9	2,0	2,5	2,5	1,8	4,0

Nach diesen Tabellen stufen sich die Zahlen bei einem Unterschiede von je 10 pCt., mit Ausnahme der erklärlichen grösseren Entfernung von reiner Butter bis zur 90 prozentigen Mischbutter, ziemlich gleichmässig ab, bis bei 20 pCt. jede Berechnung aufzuhören scheint, da in Tabelle I. ein Sprung von 2,2 ccm, bei Tabelle II. ein solcher von 4 ccm stattfindet.

Wenn nun schon bei hochprozentigen Mischungen eine gleiche Verbrauchszahl bei gleichmässiger Ausführung nicht zu erreichen ist, um wie viel wird da der Fehler bei niedrigerprozentigen Proben wachsen; und wenn bei einer Abstufung von 20 pCt. zu 10 pCt. eine so unregelmässige Differenzzahl wie 4 erhalten wird, die vielleicht zwischen 1 und 2,5 liegen müsste; welche Garantie würde da diese Methode bei einem Mehr- oder Mindergehalt von 1 pCt. bieten; und diese Abstufung von 1 pCt. verlangt doch das Gericht vom Experten, der eine Kunstbutter prüfen soll!

Ich möchte darum das Ausreichen dieses Verfahrens bis für 20 prozentige Mischbutter, d. h. 20 pCt. Naturbutter im thierischen Fett, allerhöchstens zugeben.

Einen Beleg für diese meine Behauptung bietet die Aeusserung Sendtners dar, die er zur Empfehlung der Methode, also als Vertreter einer entgegengesetzten Ansicht vorbringt, dass sämmtliche Forscher, die sich der Reichert-Meissl'schen Methode bedienten, bei Controlversuchen für Butter eine Abweichung von höchstens 0,4 ccm Alkali zur Neutralisirung der Fettsäuren gefunden hätten. Diese Differenz von 0,4 ccm nun würde in Prozentzahlen ausgedrückt, für reine Butter, deren Alkaliverbrauch ungefähr 28 ccm im Durchschnitt beträgt, einen Unterschied von 1,4 pCt. bedeuten. Bei einer Mischung von 80 pCt. Kunstbutter würde derselbe Fehler bei einem Verbrauch von 7,6 ccm schon 5,2 pCt., bei einer dritten von 90 pCt. Kunstbutter würde er bei einem Verbrauch von 3,6 ccm schon 11,1 pCt. betragen; der Fehler würde sich also bei gleichbleibender Differenz stetig und rapide steigern. Zudem haben meine Versuche erwiesen, dass die Abweichung von höherprozentigen Mischungen meist mehr als 0,4 ccm beträgt. (s. Vs. 17—20, 35—44).

Konnte daher Sendtner diese höchste Differenz nicht so bedenklich bei der Prüfung von reiner Naturbutter finden, so ändert sich die Sachlage bei Untersuchung von Gemischen; würde doch bei einer Mischung mit 4 pCt. bezw. 5 pCt. Butter bei einem Alkaliverbrauch von etwa 3 ccm eine Abweichung von nur 0,1 ccm schon 3,3 pCt. des Verbrauchs bedeuten.

Nicht viel günstiger stellt sich das Ergebniss nach Wollnys Methode. In Uebereinstimmung mit Sendtner und Raumer fand ich bei allen Proben nach diesem Verfahren ein wenig niedrigere Zahlen, als das Meissl'sche Verfahren bei gleichprozentigen Mischungen ergeben hatte. Die durch die geregeltere Handhabung erhaltenen Zahlen für je zwei gleiche Versuche differirten zwar nicht so bedeutend als bei Meissl; immerhin betrug die Abweichung bei folgenden 6 Versuchen:

Vs	Gehalt an Butter.	$^1/_{10}$ ccm norm. $Ba(OH)_2$,	Differenz.
45	20 %	7	0,3
46	—	6,7	
47	10 %	2,9	0,2
48	—	3,1	
49	4 %	1,4	0,2
50	—	1,2	

in einem Falle 0,3, in den beiden anderen 0,2 ccm, was prozentweise ausgedrückt einer Differenz von 4,2 pCt. bezw. 6,6 pCt. bezw. 13 pCt. entspricht.

Auch in diesem Falle kann der Umstand, dass Wollny in Probe 136 und 137[2]) seiner Versuchsreisen den gleichen Alkaliverbrauch findet, nur eine die Regel bestätigende Ausnahme sein, dass bei gleichen Proben stets Schwankungen nach unerkennbaren Gesetzen, oder vielmehr nach Zufall, sich finden.

Somit kann auch Wollnys Verfahren keinen Anspruch auf Erkennung geringer Mengen Naturbutter in Margarine bis unter circa 20 pCt. machen. Dagegen ist seine Methode bei Untersuchung von Mischungen mit höherem Naturbuttergehalt der erstbesprochenen vorzuziehen; und sein Verdienst bleibt unstreitbar, das er sich durch Erkennung der Kohlensäure-Fehlerquelle und die Vorkehrungen zur Vermeidung derselben, ferner durch exakte Forderungen an die Form und Art der erforderlichen Apparate, und endlich durch die hiermit bewirkte grössere Gleichmässigkeit in der Arbeit erworben hat. — Der nächste Grund zu den Unregelmässigkeiten in den Resultaten schien bei dem vorliegenden Verfahren in dem Process der Aetherbildung zu liegen, welcher nun auf die Grössen seiner Folgen hin geprüft wurde.

[2]) Milch-Ztg. XVI. Nr. 34. S. 653.

II. Die Aetherbildung bei Verseifung und Destillation und ihre Folgen.

a) **bei der Verseifung**: Wollny schätzt den Umfang der durch Aetherification bewirkten Fehler bis zu 8 pCt., greift aber hierin nach Sendtners Ansicht zu hoch, der seinerseits in dem von ihm empfohlenen Verfahren die Meissl'sche Ansicht vertritt und den nach der Verseifung im Kolben zurückgebliebenen Alkohol durch „Einblasen von Luft mittelst Hand oder Tretblasebalges unter gleichzeitiger schüttelnder Bewegung des Kolbens" vertreibt. Sendtner glaubt also, die von Wollny empfohlene anhaltende Erhitzung am Rückflusskühler bis zur endlichen Vertreibung des Alkohols ohne Einblasen von Luft verwerfen zu dürfen. Denn auf Grund mehrerer einschlägigen Versuche nach Meissl betrüge der Fehler nicht 8 pCt., sondern höchstens 1,4 pCt. bis 1,5 pCt. Bliebe man also bei dem Meissl'schen Verfahren, der ja ohnehin zur Verringerung der Eventualität der Aetherbildung absichtlich geringerprozentigen Alkohol verwende, so gehe man damit der längeren Erhitzung der Mischung aus dem Wege. Wie wichtig dies sei, erhelle daraus, dass, nach Raumer[3]), bei langem Erhitzen aus einem im Butterfett enthaltenen und dazu neigenden Körper unbekannter Natur eine flüchtige Säure abgespalten werde, welche wieder einen Mehrverbrauch an Alkali erfordere. Zudem werde der diesbezügliche Fehler bei Margarineprüfungen naturgemäss abgeschwächt; durch Zurückbleiben von Alkohol im Kolben dagegen könnten erhebliche Abweichungen entstehen, und ein solches Zurückbleiben sei ohne Einblasen von Luft unvermeidlich.

Ich habe Sendtners Ansicht theilweise bestätigt gefunden, indem ich auf andere Weise, wie er, zum Ziele zu gelangen suchte:

Dass Aetherbildung im Spiele sei, ergab sich schon aus dem Geruch, der jedesmal bei Verseifung des Butterfettes

[3]) Siehe v. Raumer wie oben S. 107.

mehr oder minder auftritt. Um für die Grösse desselben einen zahlenmässigen Ausdruck zu erlangen, versuchte ich den Aether titrimetrisch zu bestimmen.

Vs. 51 – 53: Ich verseifte drei Proben von je 5 gr Naturbutter mit 70-, 80-, 90-prozentigem Alkohol und der von Meissl vorgeschriebenen Kalilauge.

Nach vollständiger Verseifung, bei welcher ich den Kolben sofort mit Rückflusskühler versah, wurde der Alkohol abdestillirt; das Destillat, welches die Aether, bezw. einen grossen Theil derselben enthalten musste, wurde von neuem mit alkoholischer Kalilauge am Rückflusskühler verseift, die Seife mit verdünnter Phosphorsäure zersetzt und nunmehr die frei gemachten Säuren, welche aus dem zerstörten Aether stammen mussten, durch Destillation ausgetrieben. Bei dem nun folgenden Titriren der letzteren mit $^1/_{10}$ Normal-Barytlauge, genügten in zwei Fällen ein Tropfen und im dritten Falle zwei Tropfen; dies würde also 0,3 – 0,6 ccm Barytlauge, oder 1,1 pCt. – 2,2 pCt. an Aether entsprechen, bei abermaliger Zugrundelegung von 28 ccm Alkaliverbrauch für 5 gr Butter.

Wollny erhielt bei ähnlichen Versuchen 0,7 ccm, während meine Resultate ungefähr mit denen Sendtner's übereinstimmen. Der Fehler nach der Meissl'schen Methode betrüge demnach 2,8 pCt., also immerhin nicht 8 pCt., wie Wollny meint. Trotzdem möchte ich diesen Fehler, der in der That bei margarinereicheren Proben nicht von grosser Bedeutung sein kann, vermieden wissen; einfach aus dem Grunde, weil er zu vermeiden ist.

b) bei der Destillation: Die durch das Zurückbleiben des Alkohols im Kolben und durch das Zusammentreffen desselben mit Säure bewirkte Gefahr der Aetherbildung sucht Wollny durch Anwendung einer schwächeren Schwefelsäure auszugleichen, was ihm jedoch nicht ganz gelingt; er ist dadurch im Nachtheil gegen Meissl, der durch Austreiben des Alkohols mittelst Einblasens von Luft nur geringere Mengen desselben zurückbehält; und je mehr davon

im Kolben zurückbleibt, um so grösser ist naturgemäss die Gefahr zur Aetherbildung.

Durch eigene Versuche suchte ich mir ein Bild von den schädlichen Folgen derselben in der Wollny'schen Methode zu geben: Ich stellte mehrere nach diesem Verfahren erhaltene Resultate solchen gegenüber, die mit denselben Proben, nur unter Vertreibung des Alkohols durch kohlensäurefreie Luft hergestellt worden waren. Das Ergebniss war stets ein geringes minus im Alkaliverbrauch bei den erstgenannten, das auf Rechnung der Aetherbildung zu setzen ist.

Mansfeldt giebt als maximum der diesbezüglichen Abweichungen 0,7 ccm an; ich möchte bei der Ungenauigkeit sämmtlicher Methoden, die doch bei ganz gleichen Versuchen zuweilen einen Unterschied von 0,2—0,4 ccm zulassen, keine Angabe der Höhe der durch den zurückbleibenden Alkohol gebildeten Fehlerquelle machen; immerhin zeigen meine Erfahrungen, dass die Schuld für die Differenzen bei gleichen Versuchen nach Wollny zum grossen Theil der Begegnung des restirenden Alkohols mit der zur Destillation gehörigen Säure zur Last zu legen ist. Vielleicht sind auch die geringeren Alkaliwerthe, welche die Wollny'sche Methode gegenüber der Reichert'schen liefert, durch eine Aetherbildung in Folge ungenügender Entfernung des Alkohols mit zu erklären.

Erhöhte Berechtigung gewinnt obige Behauptung bei einfacher Erwägung eines Umstandes, der die Grösse der durch Aetherification bewirkten Gefahr deutlicher erkennen lässt, als es Zahlen thun.

Die Zusammensetzung nämlich ein- und derselben Butter ist von äusseren Einflüssen zu sehr abhängig und darum zu verschiedenen Zeiten eine wechselnde.

Die neuesten, umfangreichen Untersuchungen Besana's[4]) und Spallanzani's[5]) haben von Neuem dargethan, dass

[4]) Besana: Ueber die Methoden zur Unterscheidung von Natur- und Kunstbutter (Lodi, 1888) — chem. techn J., XI, 410

[5]) Spallanzani: Beitrag zu dem Studium der flüchtigen Fettsäuren der Butter (Rom, 1889).

die Gesammt-Zusammensetzung von Buttersorten je nach der Jahreszeit, der Fütterung, Race der Kühe u. s. w. sich verändert, dass in einer Butter mehr freie Fettsäuren enthalten sein können, als in einer anderen, dass endlich der Gehalt an flüchtigen Säuren ebenfalls ein verschiedener ist.

Was bedeutet dies in seinen Folgen für den vorliegenden Zweck?

Zweierlei:

1. Je reicher die betreffende Butterprobe an flüchtigen Säuren ist, um so mehr Aether werden sich bilden können;

2. enthält dagegen die zu untersuchende Butter mehr freie Säuren, so wird wahrscheinlich die Aetherbildung abnehmen; denn wir müssen uns den Aetherificationsprocess für beide Fälle so vorstellen, dass sich bei der Verseifung zunächst freie Fettsäuren bilden, die dann in statu nascendi auf den Alkohol einwirken. Die freien Fettsäuren an und für sich, welche aber nach allen Erfahrungen unter den bei der Butter stattfindenden Verseifungsbedingungen einwirkungslos sind, gehören gerade den flüchtigen an, da es ihre Glyceride sind, die zuerst beim Sauer- beziehungsweise Ranzigwerden der Butter die Zersetzung erleiden. Wir werden demgemäss nicht den in der Butter bereits präexistirenden Fettsäuren niedrigeren Molekulargewichts, sondern gerade den in der Verseifung begriffenen Glyceriden der flüchtigen Fettsäuren das Aetherbildungsvermögen während der Behandlung des Fettes mit Alkali zuschreiben müssen.

Die schädlichen Folgen hiervon für die Butteruntersuchung liegen auf der Hand. Denn wie wird man verschiedene Butterproben, die nach einer Methode geprüft wurden, in vergleichende Beziehung bringen können, wenn dieselben in Folge ihres verschiedenen Gehaltes an freien, bezw. flüchtigen Säuren bei derselben Behandlung sich chemisch verschieden verhalten und nicht quantitativ dieselben Umsetzungen geben werden. Noch ungünstiger sind die Folgen bei der Vergleichung von Resultaten, die mit einer Butterprobe zu verschiedenen Zeiten ausgeführt wurden.

Ergiebt sich nun hiernach das dringende Bedürfniss nach Vermeidung der Aetherbildungsfehlerquelle, so sind wir bei der Wollny'schen Methode dagegen machtlos; denn hierbei wird das gänzliche Vertreiben des Alkohols durch einen kohlensäurehaltigen Luftstrom vermieden. Aus diesem Grunde wandte ich mich nun der Prüfung der Mansfeldt-schen Methode zu, die den Alkohol vollkommen ausschliesst, und untersuchte dieselbe auf ihre Leistungsfähigkeit.

III. Die Mansfeldt'sche Methode.

Wie oben erwähnt, geht Mansfeldt der Aetherbildung dadurch aus dem Wege, dass er die Butterproben ohne Alkohol mit Kali allein verseift. Die sehr concentrirte Lauge wird im Trockenschrank mit dem Fett einer Temperatur von 80—100° exponirt, wodurch sich die Verseifung in 2 Stunden gänzlich vollziehen soll. Sendtner fand bei einigen Prüfungsversuchen die Verseifung nach $2^1/_2$ stündiger Dauer noch unvollkommen. Ich hatte unter 16 Proben nicht eine einzige, die nach 2 Stunden noch unverseiftes Fett enthielt, nachdem dieselben allerdings bis zum Festwerden vor und während des Erhitzens unausgesetzt geschüttelt worden waren, was aber schon nach Verlauf von höchstens 15 Minuten eintrat. Gerade dieser Umstand, dass der Kolbeninhalt so rasch fest wird, verleitete mich anfangs zu der irrigen Annahme, dass damit auch die Verseifung eine vollständige sei; alle diese Proben, nach 20 Minuten bis $^1/_2$ Stunde der weiteren Behandlung unterworfen, schäumten während der Destillation heftig und ergaben daher unrichtige Zahlen. Man muss daher die längere Verseifungsdauer um der Umgehung der Aetherificationsfehler willen mit in Kauf nehmen, und sollte selbst der eine oder andere Versuch durch Schaumbildung unvollkommene Verseifung verrathen, den Versuch wiederholen; dafür liefert aber die Vermeidung des Alkohols andere wichtige Vortheile. Ich habe auch nach diesem Verfahren jeden Versuch der gegenseitigen Controle halber gleichzeitig zweimal ausgeführt. Die folgende Versuchsreihe stellt

fest, dass je 2 gleiche Proben nur geringere Abweichungen ergeben:

Vs.	Gehalt.	ccm $Ba(OH)_2$ für 110 ccm.
54	käufliche Butter	26,62
55	„ „	26,73
56	eine andere käufliche	26,84
57	„ „	26,79
58	käufliche Margarine	0,66
59	„ „	0,77
60	„ „	0,66
61	Reines Ochsenfett	0,33
62	„ „	0,385
63	„ „	0,44
64	Ochsenfett 96%, Butter 4%	1,32
65	„ „	1,21
66	Ochsenfett 95%, Butter 5%	1,32—1,27
67	„ „	1,43
68	Ochsenfett 94%, Butter 6%	1,87—1,815
69	„ „	1,786
70	Ochsenfett 90%, Butter 10%	2,86
71	„ „	2,86

Die grösste Abweichung zwischen zwei gleichen Proben beträgt für 5 gr. Substanz bezw. 110 ccm Destillat 0,17; die Durchschnittsdifferenz ist 0,11, in einem Falle (Vs. 70. 71) ist dieselbe Zahl erhalten worden.

Aber aus den wenigen Versuchen ist schon zu ersehen, welch' grossen Fortschritt diese Methode gegen diejenigen bedeutet, bei denen nicht beabsichtigte Aetherbildung stattfindet. Ich suchte daher dieses Verfahren eventuell zu vervollkommnen, und setzte die Schuld für die Abweichungen auf Rechnung der Kohlensäureabsorption, welche, trotzdem nach Mansfeldt's Vorschrift die Verseifung in einem mit gefülltem Natronkalkrohr oder mit capillar ausgezogener Glasröhre versehenen Kolben ausgeführt werden soll, nicht gänzlich auszuschliessen ist; denn sowohl während der Hinzugabe des Wassers behufs Auflösens der Seife, wie der zum Zersetzen derselben nöthigen Schwefelsäure, wird der Kolben

einige Minuten geöffnet werden; die Kohlensäure erhält zumal in der stets kohlensäurereicheren Laboratoriumsluft hinlänglich Zeit, einzutreten und Gelegenheit, bei so minutiösen Zahlen, um die es sich bei dem Nachweis von Naturbutter in thierischem Fett stets handelt, Abweichungen von 0,1 ccm zu bewirken. Diese Vermuthung wurde mir durch die Versuche des folgenden Abschnittes zur Gewissheit.

IV. Wie ist der schädliche Einfluss der Kohlensäure in sämmtlichen Methoden zu vermeiden?

Den Einfluss der Kohlensäure bei der Verseifung im offenen Kolben hat zuerst Wollny nachgewiesen, der auch in seiner Methode einen ziemlich umfangreichen Apparat aufwendet, um durch Reinhaltung der Reagenzien sowohl, wie durch möglichste Abschliessung von Luft dieser Fehlerquelle wirksam entgegenzutreten. Freilich noch nicht genug.

Wollny fand, dass der Einfluss der Kohlensäure bei Untersuchungen von Butter bis zu 10 pCt. betragen kann; und wenn Sendtner meint, dass Wollny hierin zu hoch greife und v. Raumer der Ansicht ist, die durch die Kohlensäure bewirkten Fehler fielen in die Grenzen der Versuchsfehler, so kann man diesen Meinungen nicht unbedingt beipflichten Der Fehler ist zwar bei Anwendung einer Mischung von alkoholischer Kalilauge mit Paraffin, dessen sich Sendtner statt des Butterfettes zur Controle des Fehlers bediente, geringer, als bei der Einwirkung auf alkoholische Kalilauge allein; und Wollny thut Unrecht, seine diesbezüglichen Versuche mit der letzteren allein anzustellen; immerhin ist der Fehler aber bedeutend genug, um zumal bei Prüfung von Fettmischungen mit wenig Butter durchaus unzuverlässige Resultate zu Tage zu fördern.

Um ein Urtheil über die Grösse dieser Fehlerquelle zu gewinnen, stellte ich folgende Versuche an, wobei ich

a) nach Wollny
b) nach Mansfeldt

verfuhr und entweder Kohlensäure einleitete, kohlensäurereiche Athemluft einblies oder im offnen Kolben verseifte.

Vs.	Gehalt.	Art der Behandlung	ccm. $Ba(OH)_2$.
72	Reines Ochsenfett	nach Wollny	0,33
73	„	„	0,385
74	„	in die Seifenlösung	0,66
75	„	wurde $^1/_2$ Minute ein	0,77
76	„	CO_2-Strom geleitet	0,66
77	„	im offenen Kolben	0,495
78	„	verseift	0,484
79	96% Ochs., 4% Butter	nach Wollny	1,35
80	„ „	„	1,43
81	„ „	in die Seifenlösung	1,98
82	„ „	wurde 30 Sec. ein CO_2-Strom geleitet	2,2
83	„ „	im offenen Kolben	1,54
84	„ „	verseift	1,54
85	90% Ochs., 10% Butter	nach Wollny	3,3
86	„ „	„	3,41
87	„ „	wieder CO_2 einge-	3,85
88	„ „	leitet	3,96
89	„	im offenen Kolben	3,73
90	„	verseift	3,84
91	Reines Ochsenfett	nach Mansfeldt	0,33
92	„	„	0,385—0,44
93	„	nach Mansfeldt; doch	0,44—0,55
94	„	im offenen Kolben	0,44
95	90% Ochs., 10% Butter	nach Mansfeldt	2,81
96	„ „	„	2,75
97	„ „	nach Mansfeldt; doch	3,08
98	„ „	im offenen Kolben	3,03

Diese Versuche ergeben den Einfluss der Kohlensäure aufs deutlichste und beweisen, dass Wollny mit der Abschliessung der Luft einen grossen Fortschritt zur Erzielung genauerer Resultate gethan hat.

Der Durchschnittsunterschied zwischen Proben, die in geschlossenem, resp. in offenem Kolben behandelt wurden, beträgt nach dieser Versuchsreihe 0,1—0,15 ccm, einmal 0,2

und zweimal 0,3—0,4 ccm, und dies nach unerkennbaren Regeln, gerade abhängig von irgend welchen Zufällen oder von dem jeweiligen Gehalt der Laboratoriumsluft an Kohlensäure. Erwägt man, dass dieser in den verschiedenen Laboratorien auch ein durchaus anderer sein kann, auch an ein und demselben Ort wechselt, so ist eine Vergleichung zweier in verschiedenen Instituten erhaltenen Zahlen eigentlich nicht möglich.

Bei der Mischung von 90 pCt. Ochsenfett mit 10 pCt. Butter ferner beträgt der Einfluss der Kohlensäure in Kubikzentimetern fast 0,3 Einheiten, was in diesem Falle bei einem Alkaliverbrauch von 3,3 ccm (s. Vers. 85) ungefähr 9—10 pCt. entspricht.

Es ist klar, dass diese Fehlerquelle mit zunehmendem Prozentgehalt einer Mischung an thierischem Fett stetig wächst, denn je weniger Alkali zur Titration verbraucht wird, je geringer das Resultat, um so bedeutender der Fehler:

	Mischung von 90% Ochs. 10% B.	Mischung von 96% Ochs. 4% B.	Reines Ochsenfett.
Abweichung	0,2	0,15 - 0,2	0,1 — 0,15
bei Alkaliverbrauch von	2,8 ccm	1,4 ccm	0,35 ccm
ergiebt einen Fehler von	7%	10,7—14%	30 - 45%

Der Fehler, der also bei Butteruntersuchungen bei einem Mehrverbrauch an Alkali von 0,1 ccm einen Prozentunterschied von 0,5 pCt. bewirken wird, würde bei einer Margarine (Verhältniss des Alkaliverbrauchs ungefähr 25 ccm zu 0,5 ccm) einen Unterschied von 20 pCt. ergeben.

Da nun bei der Mansfeldt'schen Methode wohl eine Abweichung von 0,1 ccm bei Margarineuntersuchungen vorkommt, und trotz aller Absperrung von kohlensäurehaltiger Luft in Folge des mehrfachen Oeffnens des Kolbens nicht immer ausgeschlossen werden kann, so muss

1. entweder diese letzte Möglichkeit des Zutritts der Kohlensäure genommen, oder
2. die schon hinzugetretene Säure wieder entfernt werden.

Der Fehler, der durch Aetherbildung und Kohlensäureabsorption verursacht wird, liesse sich am sichersten vermeiden, wenn sich die Verseifung weder bei Gegenwart von Alkohol noch mittelst Alkali ausführen liesse.

Diese Ueberlegung brachte mich auf den Gedanken, die Butter mit Wasser allein unter Anwendung eines hohen Druckes zur Verseifung zu bringen, eine Methode, welche in der Technik bereits Anwendung findet.

Hierbei benutzte ich einen Autoklaven (Firma Muencke in Berlin), welcher ein mit Ventil und Belastung versehenes Wasserbad vorstellt und gestattet, die darin entwickelten Wasserdämpfe auf hohen Druck, und somit auch auf hohe Temperatur zu bringen.

In einem Glasrohr wurden 5 gr Butterfett, welches vorher gut getrocknet und filtrirt war, mit 20 ccm Wasser zusammengebracht, das Rohr zugeschmolzen und in den Autoklaven geschlossen, welcher auf $1^1/_2$, 2, 3 und 4 Atmosphären erhitzt wurde, entsprechend 111°, 120°, 134° und 144° C., und eine Stunde darin belassen. Das Rohr wurde nach dieser Zeit abgesprengt und der Inhalt in einen Kolben von 300 ccm Rauminhalt übergespült und destillirt. Um von vornherein stets unter gleichen Bedingungen zu arbeiten, gelangte immer dieselbe Flüssigkeitsmenge (140 ccm, entsprechend der Meissl'schen Methode) zur Destillation; ebenso wurden von 110 ccm des Destillates nur nur 100 ccm titrirt. Hierbei zeigte es sich, dass stets nur ein geringer Theil der Butter verseift war, und dass auch die Verseifung der Glycerinäther der Fettsäuren mit niedrigerem Molekulargewicht nur eine sehr unvollkommene und niemals gleichmässige war. Für 5 gr derselben Butter fand ich:

Vs.	Druck	a) ccm $^1/_{10}$ norm. NaOH	b) ccm $^1/_{10}$ norm. NaOH
99 u. 100	von $1^1/_2$ Atm.	0,9	1,4
101 u. 102	„ 2 „	1,5	1,10
103 u. 104	„ 3 „	2,7	1,5
105 u. 106	„ 4 „	4,2	3,1

Nun suchte ich die Wirkung des Wassers zu verstärken und versetzte dasselbe mit 3 pCt. Schwefelsäure; die Resultate fielen ebenso ungünstig aus, als diejenigen der vorherigen Untersuchungen; bei drei und vier Atmosphären war das Fett bereits so stark gebräunt, dass hier offenbar eine weitergehende Zersetzung der Fette stattgefunden hatte, weshalb ich von der Destillation Abstand nahm. Den Versuch wiederholte ich mit einer einprocentigen Schwefelsäure, jedoch ebenfalls ohne Resultat. Als ich nun an Stelle der Schwefelsäure frisch gefälltes Bleihydroxyd, welches Kohlensäure nicht so stark anzieht, wie Alkalihydrate, und Wasser anwandte und mit dem Fette erhitzte, konnte ebenfalls eine vollständige Ueberführung desselben in Bleisalz und Glycerin nicht bewirkt werden.

Das Misslingen dieser Versuche hat offenbar darin seinen Grund, dass es unmöglich war, während des Erhitzens eine innigere Mischung des geschmolzenen Fettes mit dem Wasser herzustellen; beide Flüssigkeiten lagen übereinander geschichtet und boten der gegenseitigen Einwirkung nur eine kleine Oberfläche dar, daher wurde auch nur eine geringe Menge des Fettes in gewünschter Weise gespalten. Dass aber eine Spaltung überhaupt stattgefunden hatte, bewies mir eine Bestimmung der freien Fettsäuren in dem nämlichen Butterfett, bevor dasselbe im Autoklaven digerirt wurde. Diese ergab 0,4 — 0,5 ccm Alkali, also weniger als nach der Digestion. Eine Verseifung in einem Erlenmeyer'schen Kölbchen, indem die sich berührende Oberfläche des Fettes und der verdünnten Schwefelsäure eine bei weitem grössere war, endete mit Zerspringen des Kolbens.

Daher gab ich diese Versuche wieder auf und ging dazu über, die absorbirte Kohlensäure durch Kochen der mit Schwefelsäure zersetzten Seifenlösung am Rückflusskühler wieder auszutreiben. Zu diesem Behufe wurden zwei Proben derselben Butter im offenen Kolben verseift; die eine wurde nach Wollny's Verfahren weiter behandelt, die andere jedoch wurde vor der Destillation nach Hinzufügen der Schwefelsäure eine halbe Stunde am Rückflusskühler erhitzt. Ich

fand stets bei der am Rückflusskühler erhitzten Probe einen geringeren Verbrauch an Alkali beim Titriren, als bei der nicht so behandelten Flüssigkeit. Hierdurch galt mir die Entfernung eines Theiles der absorbirten Kohlensäure als erwiesen.

Als diese Untersuchungen beendet waren, erschien die Abhandlung von Raumer, welcher ebenfalls die Kohlensäure auszutreiben strebte, indem er ebenso verfuhr, wie ich. Er fand, dass „so gut wie alle" Kohlensäure entfernt wurde. Raumer legte auf dies Ergebniss aber keinen Werth, weil er überhaupt dem Einflusse, der Kohlensäure-Absorption, wie bei Butteruntersuchungen leichter entschuldbar, keine zu grosse Bedeutung zuerkannte. Er begnügte sich, konstatirt zu haben, dass bei dieser Operation ein Unterschied von 0,2 ccm sich herausstellte, ohne zu erproben, ob

1. die ganze Kohlensäure wieder ausgetrieben werden könne, und ob
2. sich noch andere Säuren etwa bei der Digestion am Rückflusskühler entfernten.

Gerade dies Letztere ist aber das Wichtigste und giebt uns eine Handhabe für Vereinfachung der Untersuchung und für Erzielung grösserer Genauigkeit in der Ausführung.

In der nun folgenden Tabelle sind die Resultate angegeben, welche unter Zuhülfenahme einer längeren oder kürzeren Digestion am Rückflusskühler vor Uebertreibung der flüchtigen Fettsäuren erhalten wurden.

Vs.	Gehalt.	Art der Behandlung.	ccm $Ba(OH)_2$.
107	Reine Butter	nach Wollny	29,7
108	„	„	28,1
109	„	in offenem Kolben	30,8
110	„	„	31,35
111	„	im offenen Kolben verseift, am Rückflusskühler circa $^1/_2$ Stunde erhitzt	28,6
112	„		28,49

Vs.	Gehalt.	Art der Behandlung.	ccm $\frac{1}{2}$ $Ba(OH)_2$.
113	Reine Butter	im offenen Kolben verseift, doch nur 3 Minuten am Rückflusskühler erhitzt	29,7
114	„		29,2
115	90% Ochs., 10% Butter	nach Wollny	3,3
116	„ „	„	3,41
117	„ „	im offenen Kolben	3,73
118	„ „	„	3,73
119	„ „	30 Minuten am Rückflusskühler erhitzt	3,3
120	„ „		3,19
121	96% Ochs., 4% Butter	nach Wollny	1,36
122	„ „	„	1,43
123	„ „	im offenen Kolben	1,54
124	„ „	„	1,59
125	„ „	30 Minuten am Rückflusskühler erhitzt	1,26
126	„ „		1,32
127	„ „	nur 3 Minuten am Rückflusskühler erhitzt	1,54
128	„ „		1,485
129	Ochsenfett rein	nach Wollny	0,33
130	„	„	0,33—0,385
131	„	im offenen Kolben	0,495
132	„	„	0,484
133	„	30 Minuten am Rückflusskühler	0,33
134	„		0,275

Was lehren uns diese Resultate? Zunächst, dass die während der Verseifung im offenen Kolben hinzugetretene Kohlensäure durch längeres Erhitzen mit Säure gänzlich, durch kürzeres theilweise entfernt wird, sie lehren aber ferner, dass hierdurch annähernd, nicht aber vollkommen dasjenige Resultat wiederhergestellt wird, welches bei der genauen Innehaltung der von Wollny gegebenen Vorschrift gewonnen worden war. Dass auf eine genaue Wiedergewinnung dieser Zahl nicht zu rechnen ist, wird dem Analytiker nicht wunderbar erscheinen, denn einerseits stimmen überhaupt selten 2 Analysen genau überein, andererseits haben die Versuche ergeben, dass bei dem Wollny'schen Verfahren für 2 Proben selten gleiche Resultate erzielt werden.

Des Weiteren konnte ich aus den Versuchen 111—114 u. 125—128 ersehen, dass ein Kochen der Flüssigkeit im Rückflusskühler von 3 Minuten, wie es Raumer ausführte, nicht die ganze Kohlensäure zu vertreiben im Stande ist; dass aber ein solches, wenn es eine halbe Stunde lang fortgesetzt wird, durchaus seinem Zweck entspricht. Diese Zeit wird man daher bei allen Butteruntersuchungen festzuhalten haben. Es erübrigte, ehe ich die von mir auf den oben geschilderten Erfahrungen begründete Modifikation der Methode in ihren Einzelheiten mittheilen konnte, der Beweis, dass durch dieses Erhitzen lediglich die absorbirte Kohlensäure, und keine andere in der betreffenden Probe enthaltene Fettsäure ausgetrieben wird; ferner, dass durch die anhaltende Einwirkung der Schwefelsäure bei der hohen Temperatur (Kochtemperatur) der Flüssigkeit, keine Spaltungen höherer Fettsäuren in solche mit niedrigerem Molekulargewicht, die mit Wasserdämpfen flüchtig sind, stattfinden.

Diesen Beweis glaube ich in der folgenden Versuchsreihe liefern zu können. Dieselbe kann zugleich als Beleg dafür gelten, dass bei Anwendung der Mansfeldt'schen Methode, bei welcher die Aetherbildung vermieden wird, in Verbindung mit dem Austreiben der Kohlensäure und der im Vorhergehenden geschilderten $^1/_2$ stündigen Digestion der zersetzten Seifenlösung am Rückflusskühler Zahlen erhalten werden, welche in ihrer Uebereinstimmung nichts zu wünschen übrig lassen. Dies sind aber auch die Gesichtspunkte, auf welchen sich das von mir zu empfehlende Verfahren aufbaut.

Vs.	Gehalt	Art der Behandlung.	ccm $Ba(OH)_2$.
135	Reine Butter	nach Mansfeldt	28,1
136	„	„	28,6
137	„	im offenen Kolben	30,8
138	„	„	31,9
139	„	nach der von mir em-	28,6
140	„	pfohlenen Modification	28,6
141	Reines Ochsenfett	nach Mansfeldt	0,33
142	„	„	0,27 — 0,22

Vs.	Gehalt.	Art der Behandlung.	ccm $Ba(OH)_2$.
143	Reines Ochsenfett	nach der von mir empfohlenen Methode	0,33
144	„		0,33
145	96% Ochs., 4% B.		1,26
146	„ „		1,26
147	95% Ochs., 5% B.		1,43
148	„ „		1,43
149	94% Ochs., 6% B.		1,76
150	„ „		1,76
151	90% Ochs., 10% B		2,91
152	„ „		2,91

Die Vergleichung dieser letzten Resultate mit einander und mit denen, die die Untersuchung derselben Proben nach Mansfeldt ergab, beweist das oben Gesagte, nämlich, dass

1. keine Fettsäuren durch das mehrstündige Erhitzen am Rückflusskühler ausgetrieben werden, dass aber
2. auch keine Vermehrung derselben stattfindet, welche etwa auf Rechnung einer vor sich gegangenen Spaltung von hochmolekularen Fettsäuren in flüchtige Fettsäuren, oder auf eine Zersetzung des von Raumer beobachteten, noch nicht näher charakterisirten Butterbestandtheils zu setzen ist. Diese letztere scheint sich erst nach zwei- oder mehrstündigem Erhitzen der schwefelsäurehaltigen Lösung zu vollziehen und ist für den gegenwärtigen Fall ohne Belang, da nur eine halbstündige Erhitzung nothwendig ist.

Es ist bei Innehaltung der eben beschriebenen Bedingung durchaus gleichgültig, ob man in kohlensäurereicher Luft arbeitet, wie sie im Laboratorium, in dem zahlreiche Flammen brennen, nicht selten ist, oder ob man den Kolben etwas länger offen stehen lässt und so die Kohlensäureabsorption begünstigt; man muss nur immer dafür Sorge tragen, das störende Gas durch Erhitzen wieder zu entfernen.

Auf Grund dieser Betrachtungen und experimentellen Erfahrungen möchte ich empfehlen, die Mengen der flüchtigen Fettsäuren in folgender Weise zu bestimmen:

V. Ausführung der Untersuchung von Butter sowie Margarine auf den Gehalt an flüchtigen Fettsäuren.

5 gr. des geschmolzenen klar filtrirten und getrockneten Butterfettes werden in einem Kolben von circa 300 ccm Rauminhalt abgewogen, und in das wieder geschmolzene Fett 2 ccm einer Kalilauge vorsichtig eingeführt, welche 50 gr. Kaliumhydroxyd in 50 gr. Wasser enthält. Der offene Kolben wird fortwährend geschüttelt, bis die innige Mischung des Fettes mit dem Alkali fest geworden ist, was nach ungefähr 10 Minuten eintritt und dann in einem Trockenschrank einer Temperatur von 100° bis zur vollkommenen Verseifung ausgesetzt. Dieselbe ist in circa 2 Stunden vollendet; während dieser Zeit muss das Schütteln häufig fortgesetzt werden. Die Seife wird in 100 ccm destillirten Wassers, womöglich auf einem erwärmten Wasserbade gelöst; ihre Lösung muss klar sein, und dürfen ungelöste Fettpartikelchen nicht zurückbleiben, weil sonst die Verseifung eine unvollständige war. Die Seifenlösung zersetzt man nun mit 40 ccm Schwefelsäure (25 ccm concentrirter Säure im Liter Wasser), versieht den Kolben mit einem hinreichend langen, aufrecht stehenden Kühler und erhält die Flüssigkeit in dem Kolben $^1/_2$ Stunde in mässigem Sieden. Nach dieser Zeit werden von der Flüssigkeit 110 ccm abdestillirt, in derselben Weise wie Reichert-Meissl es beschrieben. Das Destillat wird filtrirt, 100 ccm davon mit $^1/_{10}$ norm. Barytlauge unter Zusatz einiger Tropfen Phenolphtalein als Indikator titrirt und der Alkaliverbrauch auf das ganze Destillat berechnet.

Die Arbeit, unter stricter Befolgung der Vorschrift ausgeführt, kann in $3^1/_2$ bis 4 Stunden ausgeführt werden. —

Ich will nicht unterlassen, ausdrücklich darauf hinzuweisen, dass die Methode allenfalls nur für Mischungen mit Vortheil wird angewandt werden können, deren Gehalt an thierischen Fetten bis zu 90 pCt. sich erstreckt; nicht aber kann sie dazu dienen, eine Grundzahl für eine Margarine mit 4 pCt. Michfettgehalt, von dem das Gesetz spricht, ausfindig zu machen, denn der Gehalt an Fettsäuren ist in den

verschiedenen Kunstbuttersorten so verschieden, dass vielleicht Ochsenfett in einem Falle ebensoviele Fettsäuren enthält als ein anderes Ochsenfett mit 4 pCt. Milchfettzusatz, wie dies besonders die neuesten Arbeiten von Vieth (Analyst. 1889 S. 147) Spallanzani (Chem. Centr. Bl. 1889 S. 339) u. A. darthun.

Wir haben es hier, wie bei der ganzen Butterprüfung nur mit relativen, nie mit absoluten Zahlen zu thun, die in weiten Grenzen liegen; und wenn man eine ungefähre Grundzahl des Alkaliverbrauchs für reine Butter angenommen hat oder annehmen wird, so ist das nur eine durch Abmachungen festgestellte Zahl, die uns angeben wird, dass unter bestimmten Bedingungen der Untersuchung diese bisher als niedrigste gefunden worden ist. Wir haben aber nie eine Garantie dafür, dass weitere neuere Untersuchungen auch noch diese unterste Grenzzahl für eine Butter, die man für unverfälscht zu halten hat, nicht noch weiter herunterdrücken werden.

Ist es also für reine Butter und für vermischtes Fett schwer, eine von der jeweiligen Methode abhängige Grenzzahl festzusetzen, so kann ich aus diesem Grunde am Schlusse meiner auf diesem Gebiete experimentell gesammelten Erfahrungen wohl dem Zweifel mit einem gewissen Rechte Ausdruck verleihen, ob es je gelingen wird, durch Bestimmung der flüchtigen oder nicht flüchtigen Fettsäuren dem deutschen Kunstbuttergesetz eine Controle zu schaffen.

Die beschriebenen Versuche wurden im chemischen Laboratorium des hygienischen Instituts der Universität Berlin, zum letzten Theil im Laboratorium des Herrn Dr. Hiepe-Coblenz ausgeführt.

Es ist mir Bedürfniss, an dieser Stelle dem Director des oben genannten Instituts, Herrn Geheimen Rath Professor Dr. Koch, dem Assistenten an derselben Anstalt Herrn Dr. Proskauer, sowie Herrn Dr. Hiepe für die wirksame Förderung, die sie mir bei der Ausführung der vorliegenden Arbeit zu Theil werden liessen, Herrn Dr. Proskauer zugleich für die Anregung zu derselben und die gütigst ertheilten Rathschläge ergebenst zu danken.